

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 SUNY Buffalo (1970). Crystallographic program system. State Univ. of New York at Buffalo, Buffalo, USA.  
 WIECKOWSKI, T. & KRYGOWSKI, T. M. (1981). *Can. J. Chem.* **59**, 1622–1629.

WILSON, W. D., KEEL, R. A., JONES, R. L. & MOSHER, C. W. (1982). *Nucleic Acids Res.* **10**, 4093–4106.  
 ZACHARIAS, D. E., KASHINO, S., GLUSKER, J. P., HARVEY, R. G., AMIN, S. & HECHT, S. S. (1984). *Carcinogenesis*, **5**, 1421–1430.  
 ZACHARIAS, D. E., PROUT, K., MYERS, C. B. & GLUSKER, J. P. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 97–107.

*Acta Cryst.* (1993). **C49**, 486–489

## Structure du 11,11'-Bi[3-éthylènedioxy-17β-cyano-5-hydroxy-17α-triméthylsiloxy-19-nor-5α-androst-9(10)-ène] Monohydrate

PAR DARIA GINDEROW

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, URA 09 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, T16, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

GEORGES TEUTSCH

Centre de Recherches Roussel Uclaf, 102-111 Route de Noisy, 93230 Romainville, France

ET JEAN-PAUL MORNON

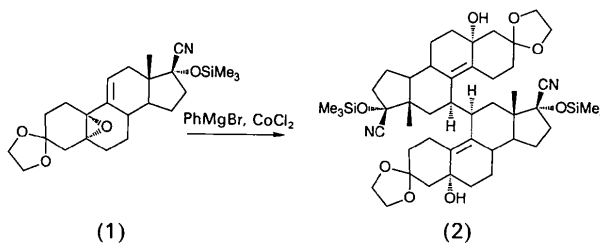
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, URA 09 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, T16, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 11 février 1992, accepté le 25 juin 1992)

**Abstract.** 3,3'-Di(ethylenedioxy)-5,5'-dihydroxy-17α,17α'-bis(trimethylsiloxy)-11,11'-bi[19-nor-5α-androst-9(10)-ène]-17β,17β'-dicarbonitrile monohydrate, C<sub>48</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, *M<sub>r</sub>* = 879.3, orthorhombic, *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, *a* = 31.201 (12), *b* = 13.789 (6), *c* = 11.620 (5) Å, *V* = 4999.3 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 1.168 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Cu Kα) = 1.5418 Å, μ = 1.05 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 1904, *T* = 295 K, *R*(*F*) = 0.08 for 2961 reflexions. The structure consists of two steroid skeletons linked at β by their C(11) atoms. The superposition of these steroids shows that they have very similar conformations. The above relatively high *R* value is probably the consequence of a continuous crystal degradation induced by the escape of a water molecule.

**Introduction.** Le 11,11'-bi[3-éthylènedioxy-17β-cyano-5-hydroxy-17α-triméthylsiloxy-19-nor-5α-androst-9(10)-ène] monohydrate (2), ci-après désigné par 'bistéroïde', a été obtenu par l'addition à 273 K de l'époxyde (1) (1,65 g, 3,84 mM) à une solution 0,85 M de bromure de phénylmagnésium dans le THF (14 mL, 11,9 mM) en présence de chlorure de cobalt(II) anhydre (50 mg, 0,38 mM), avec un rendement de 66%. Les caractéristiques physiques pouvaient correspondre à un dimère ayant une liaison C—C entre les carbones 11 et 11'. Le produit a été cristallisé dans l'éther isopropylique, mais le point de

fusion s'étalant sur une trop longue plage de température n'a pu être déterminé. (α)<sub>D</sub> = -15 (1)° (*c* = 1%, CHCl<sub>3</sub>). RMN <sup>1</sup>H (δ): 0,22 (*s*, 9H, OSiMe<sub>3</sub>), 1,16 (*s*, 3H, Me-18), 3,37 (*m*, 1H, H-11) et 3,97 (*s*, 4H, cétal). Microanalyse pour C<sub>48</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub> calculé C 66,93, H 8,43, N 3,25%; observé C 67,3, H 8,5, N 2,9%. L'encombrement stérique particulièrement important autour des positions 11β confère un intérêt particulier à la détermination de la structure tridimensionnelle de ce produit.



**Partie expérimentale.** Cristal incolore, 0,4 × 0,5 × 0,2 mm, paramètres cristallins obtenus sur diffractomètre Philips PW 1100 (anticathode au Cu) avec 25 réflexions 15,2 < θ < 17,6°. Mesure des intensités par *flying stepscan* (Logiciel Philips), angle de balayage de 1,60°, vitesse de scanning de 0,025 s par pas de 2/100° en θ, domaine d'exploration de 2θ ≤ 121° (0 ≤ *h* ≤ 34, 0 ≤ *k* ≤ 15, 0 ≤ *l* ≤ 12). Réflexions

de référence ( $4\bar{4}\bar{2}$ ,  $6\bar{4}0$ ,  $8\bar{2}\bar{2}$ ) mesurées toutes les heures, la dégradation progressive des intensités a été corrigée. Corrections de Lorentz-polarisation. Les effets de l'absorption ont été négligés; résolution par méthodes directes: programme *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Sur 4166 réflexions indépendantes, 2961 réflexions ont été retenues avec  $0,060 < \sin\theta/\lambda < 0,530 \text{ \AA}^{-1}$  et  $F_{\text{obs}} \geq 4,67 e$  (échelle absolue). Affinement des  $F_{\text{obs}}$  et des coefficients de température par moindres carrés et en matrice complète à l'aide d'une version modifiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). 35 atomes H placés sur section de Fourier-différence dont 31 atomes H affinés. Aux quatre atomes d'hydrogène non affinés, ont été attribués les facteurs de température équivalents de l'atome de carbone auxquels ils sont attachés. En fin d'affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes sauf H,  $R = 0,080$  ( $wR = 0,076$  avec  $w = 1$ ) pour 2961 réflexions retenues,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$  pour les  $x, y, z$  des atomes lourds:  $0,02$ ;  $\Delta\rho = -0,12, 0,21 e \text{ \AA}^{-3}$ .

Comme au cours des mesures, la maille évolue lentement mais significativement en se stabilisant au bout de quinze jours environ, le même cristal a été remesuré afin d'identifier la cause de cette dégradation. Les paramètres de la maille convergent vers:  $a = 31,166 (12)$ ,  $b = 13,830 (6)$  et  $c = 11,700 (5) \text{ \AA}$  avec  $V = 5043,0 \text{ \AA}^3$ . Le domaine d'exploration choisi pour ce test était limité à  $2\theta \leq 80^\circ$  ( $0 \leq h \leq 26$ ,  $0 \leq k \leq 11$ ,  $0 \leq l \leq 9$ ), la dégradation progressive des intensités a été corrigée. En fin d'affinement, pour ce second jeu de données sans les atomes d'hydrogène, nous obtenons  $R = 0,104$  ( $wR = 0,093$  avec  $w = 1$ ) pour 1523 réflexions retenues avec  $\sin\theta/\lambda \geq 0,060 \text{ \AA}^{-1}$  et  $F_{\text{obs}} \geq 4,90 e$  (échelle absolue) sur 1779 réflexions indépendantes.

Programmes utilisés: *CANDIDE* (Bally & Surcouf, 1976, communication interne) pour le calcul des angles de torsion ainsi que *ORTEPII* (Johnson, 1976) pour les dessins. Ordinateurs: Matra 570/CX et IBM 3090 du CIRCE sous le système d'exploitation AIX/370.

**Discussion.** Le Tableau 1 fournit les positions atomiques et les facteurs de température équivalents des atomes numérotés selon la Fig. 1.\*

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des angles de torsion avec leurs écarts-type, des coordonnées et facteurs d'agitation thermique des atomes H, des distances interatomiques et des angles comprenant les atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 55563: 27 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: PA1002]

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ( $\times 10^4$ ) et *coefficients d'agitation thermique* ( $\text{Å}^2$ ) avec leurs écarts-type

$$B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
C(1A)	-7365 (3)	-1065 (8)	-10853 (10)	6,1 (6)
C(2A)	-7481 (3)	-2157 (8)	-10647 (13)	8,3 (8)
C(3A)	-7682 (3)	-2555 (7)	-11701 (17)	9,7 (9)
C(4A)	-7386 (3)	-2463 (8)	-12738 (14)	8,5 (8)
C(5A)	-7253 (3)	-1404 (8)	-12977 (10)	6,6 (6)
C(6A)	-6924 (4)	-1343 (12)	-13938 (10)	9,6 (8)
C(7A)	-6735 (5)	-353 (9)	-14091 (9)	7,2 (7)
C(8A)	-6518 (3)	-24 (8)	-12994 (9)	5,4 (5)
C(9A)	-6712 (2)	-398 (6)	-11877 (8)	4,0 (4)
C(10A)	-7070 (2)	-924 (6)	-11855 (8)	4,6 (4)
C(11A)	6499 (2)	11 (6)	10767 (7)	3,6 (4)
C(12A)	-6496 (3)	1121 (6)	-10792 (8)	4,3 (4)
C(13A)	-6312 (3)	1538 (6)	-11910 (11)	5,8 (5)
C(14A)	-6529 (3)	1088 (7)	-12929 (9)	5,6 (5)
C(15A)	-6377 (4)	1685 (11)	-13983 (11)	8,6 (8)
C(16A)	-6340 (3)	2727 (9)	-13508 (11)	8,2 (8)
C(17A)	-6431 (3)	2640 (7)	-12152 (13)	7,7 (7)
C(18A)	-5820 (3)	1481 (7)	-11957 (12)	7,3 (7)
C(17βA)	-6171 (4)	3277 (8)	-11449 (19)	12,6(11)
C(20A)	-8226 (4)	-3719 (10)	-11867 (16)	10,3 (9)
C(21A)	-8393 (3)	-2781 (9)	-12234 (14)	9,0 (8)
C(1SiA)	-7711 (3)	3306 (9)	-12000 (15)	10,3 (9)
C(2SiA)	-7042 (4)	4633 (9)	-13010 (14)	10,3 (9)
C(3SiA)	-7098 (6)	4379 (12)	-10418 (13)	11,6 (11)
N(A)	-5970 (4)	3768 (7)	-10892 (18)	16,5 (12)
O(5αA)	-7610 (2)	-846 (5)	-13369 (7)	7,2 (4)
O(17αA)	-6867 (2)	2778 (4)	-11902 (7)	6,1 (4)
O(3αA)	-8090 (2)	-2107 (5)	-11920 (9)	8,9 (5)
O(3βA)	-7794 (3)	-3569 (6)	-11557 (14)	14,6 (8)
Si(A)	-7165 (1)	3758 (2)	-11823 (3)	6,2 (2)
C(1B)	-5564 (3)	-1761 (7)	-12254 (8)	5,7 (5)
C(2B)	-5720 (5)	-2293 (8)	-13334 (10)	8,9 (8)
C(3B)	-5717 (4)	-3371 (8)	-13258 (10)	7,0 (7)
C(4B)	-5944 (3)	-3712 (8)	-12200 (13)	8,1 (7)
C(5B)	-5759 (4)	-3287 (8)	-11077 (10)	7,1 (7)
C(6B)	-5949 (6)	-3597 (9)	-9987 (14)	11,4 (11)
C(7B)	-6365 (3)	-3148 (7)	-9660 (11)	7,0 (6)
C(8B)	-6311 (3)	-2040 (6)	-9506 (8)	4,6 (5)
C(9B)	-6069 (3)	-1606 (6)	-10544 (7)	3,9 (4)
C(10B)	-5830 (3)	-2132 (6)	-11255 (8)	4,8 (5)
C(11B)	-6063 (3)	-499 (6)	-10528 (8)	3,9 (4)
C(12B)	-5838 (3)	-169 (6)	-9378 (8)	4,1 (4)
C(13B)	-6027 (3)	-614 (6)	-8300 (7)	4,1 (4)
C(14B)	-6045 (3)	-1729 (6)	-8455 (8)	4,2 (4)
C(15B)	-6185 (3)	-2107 (8)	-7234 (9)	6,3 (6)
C(16B)	-5937 (3)	-1391 (8)	-6435 (8)	6,3 (6)
C(17B)	-5731 (3)	-584 (7)	-7228 (8)	4,6 (5)
C(18B)	-6467 (3)	-161 (7)	-7955 (8)	5,2 (5)
C(17βB)	-5749 (3)	402 (8)	-6684 (9)	6,0 (6)
C(20B)	-5630 (7)	-4597 (11)	-14564 (17)	15,6 (15)
C(21B)	-5280 (5)	-4731 (14)	-13850 (19)	16,3 (16)
C(1SiB)	-4868 (4)	-2426 (8)	-6533 (14)	10,2 (9)
C(2SiB)	-5005 (4)	-529 (8)	-5141 (9)	7,2 (7)
C(3SiB)	-4443 (3)	-571 (11)	-7356 (11)	9,6 (8)
N(B)	-5750 (3)	1189 (7)	-6362 (9)	8,2 (6)
O(5αB)	-5299 (3)	-3413 (6)	-11010 (8)	9,4 (5)
O(17αB)	-5312 (2)	-778 (4)	-7507 (5)	4,8 (3)
O(3αB)	-5293 (2)	-3766 (6)	-13264 (8)	8,8 (5)
O(3βB)	-5923 (4)	-3784 (9)	-14260 (9)	12,8 (8)
Si(B)	-4912 (1)	-1067 (2)	-6613 (3)	6,0 (1)
OW	-4688 (4)	-2148 (8)	-9964 (11)	13,9 (8)

Les distances de 1,60 et 1,62 Å pour les liaisons C(16A)—C(17A) et C(5B)—C(10B) restent dans des valeurs acceptables compte tenu de la précision des mesures, si nous comparons les valeurs trouvées avec celles publiées pour le 3-éthylènedioxy-5-androstène-17β,19-diol 17-benzoate,  $C_{28}H_{36}O_5$  (Weeks, Duax & Osawa, 1975) (Tableau 2).

La structure comporte deux stéroïdes A et B, unis par une liaison C(11A)—C(11B). Leur superposition montre qu'ils ont des conformations très voisines, la plus grande différence intervenant pour le cycle B

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles (°) et moyenne(s) avec leurs écartis-type

	(A)	(B)	Moyenne(s)
C(1)—C(10)	1,496 (13)	1,515 (13)	1,506 (13)
C(1)—C(2)	1,568 (15)	1,532 (15)	1,550 (25)
C(2)—C(3)	1,480 (22)	1,489 (16)	1,485 (6)
C(3)—O(3 $\alpha$ )	1,437 (12)	1,430 (13)	1,434 (5)
C(3)—O(3 $\beta$ )	1,451 (12)	1,448 (16)	1,450 (2)
C(3)—C(4)	1,524 (22)	1,495 (18)	1,510 (21)
C(4)—C(5)	1,544 (15)	1,543 (18)	1,544 (1)
C(5)—O(5 $\alpha$ )	1,427 (11)	1,446 (15)	1,437 (13)
C(5)—C(6)	1,518 (15)	1,464 (20)	1,491 (38)
C(5)—C(10)	1,570 (15)	1,621 (14)	1,596 (36)
C(6)—C(7)	1,498 (20)	1,487 (19)	1,493 (8)
C(7)—C(8)	1,513 (15)	1,547 (13)	1,530 (24)
C(8)—C(9)	1,522 (13)	1,543 (13)	1,533 (15)
C(8)—C(14)	1,536 (15)	1,537 (13)	1,537 (1)
C(9)—C(10)	1,334 (11)	1,329 (12)	1,332 (4)
C(9)—C(11)	1,545 (12)	1,527 (11)	1,536 (13)
C(11)—C(12)	1,562 (12)	1,577 (12)	1,570 (11)
C(12)—C(13)	1,533 (14)	1,515 (12)	1,524 (13)
C(13)—C(14)	1,498 (15)	1,549 (12)	1,524 (36)
C(13)—C(17)	1,589 (13)	1,551 (12)	1,570 (27)
C(13)—C(18)	1,536 (13)	1,558 (12)	1,547 (16)
C(14)—C(15)	1,550 (16)	1,573 (14)	1,562 (16)
C(15)—C(16)	1,543 (19)	1,561 (15)	1,552 (13)
C(16)—C(17)	1,605 (20)	1,582 (14)	1,594 (16)
C(17)—O(17 $\alpha$ )	1,403 (11)	1,375 (10)	1,389 (20)
C(17)—C(17 $\beta$ )	1,448 (19)	1,500 (14)	1,474 (37)
C(17 $\beta$ )—N	1,127 (22)	1,149 (15)	1,138 (16)
C(20)—O(3 $\beta$ )	1,409 (15)	1,489 (21)	1,449 (57)
C(20)—C(21)	1,458 (18)	1,384 (28)	1,421 (52)
C(21)—O(3 $\alpha$ )	1,377 (13)	1,495 (22)	1,436 (83)
C(1Si)—Si	1,824 (11)	1,882 (11)	1,853 (41)
C(2Si)—Si	1,872 (15)	1,887 (12)	1,880 (11)
C(3Si)—Si	1,855 (15)	1,832 (12)	1,844 (16)
O(17 $\alpha$ )—Si	1,644 (6)	1,670 (6)	1,657 (18)
C(11A)—C(11B)	1,542 (11)		
(C—H)	1,02	1,05	
C(10)—C(1)—C(2)	112,7 (9)	107,0 (8)	
C(3)—C(2)—C(1)	109,1 (11)	115,3 (9)	
O(3 $\alpha$ )—C(3)—O(3 $\beta$ )	102,7 (7)	104,9 (9)	
O(3 $\alpha$ )—C(3)—C(2)	111,2 (11)	112,7 (10)	
O(3 $\alpha$ )—C(3)—C(4)	111,2 (13)	108,9 (9)	
O(3 $\beta$ )—C(3)—C(2)	111,3 (14)	110,0 (10)	
O(3 $\beta$ )—C(3)—C(4)	108,5 (11)	109,0 (10)	
C(2)—C(3)—C(4)	111,5 (9)	111,1 (10)	
C(3)—C(4)—C(5)	112,6 (9)	113,4 (9)	
O(5 $\alpha$ )—C(5)—C(6)	105,2 (9)	108,7 (11)	
O(5 $\alpha$ )—C(5)—C(4)	111,0 (7)	111,8 (9)	
O(5 $\alpha$ )—C(5)—C(10)	108,7 (8)	105,1 (8)	
C(6)—C(5)—C(4)	111,5 (10)	117,9 (11)	
C(6)—C(5)—C(10)	110,1 (8)	110,0 (9)	
C(4)—C(5)—C(10)	110,3 (10)	102,4 (8)	
C(7)—C(6)—C(5)	113,8 (11)	117,0 (12)	
C(6)—C(7)—C(8)	110,5 (9)	110,2 (8)	
C(7)—C(8)—C(9)	116,0 (8)	110,2 (8)	
C(7)—C(8)—C(14)	109,4 (9)	115,3 (8)	
C(9)—C(8)—C(14)	106,7 (8)	104,5 (7)	
C(10)—C(9)—C(8)	122,3 (8)	123,3 (8)	
C(10)—C(9)—C(11)	122,0 (8)	123,1 (8)	
C(8)—C(9)—C(11)	115,2 (7)	112,6 (7)	
C(9)—C(10)—C(1)	127,0 (9)	126,8 (8)	
C(9)—C(10)—C(5)	121,1 (8)	122,3 (8)	
C(1)—C(10)—C(5)	111,6 (7)	110,8 (8)	
C(9)—C(11)—C(12)	109,4 (7)	107,7 (7)	
C(13)—C(12)—C(11)	113,2 (7)	114,2 (7)	
C(14)—C(13)—C(12)	110,1 (7)	108,6 (7)	
C(14)—C(13)—C(18)	113,7 (9)	113,3 (7)	
C(14)—C(13)—C(17)	98,6 (9)	98,1 (7)	
C(12)—C(13)—C(18)	112,7 (9)	113,1 (7)	
C(12)—C(13)—C(17)	114,8 (9)	114,9 (7)	
C(18)—C(13)—C(17)	106,1 (7)	107,9 (7)	
C(13)—C(14)—C(8)	116,3 (8)	112,9 (7)	
C(13)—C(14)—C(15)	105,4 (8)	103,5 (7)	
C(8)—C(14)—C(15)	119,0 (9)	118,3 (7)	
C(16)—C(15)—C(14)	103,6 (9)	100,9 (8)	
C(15)—C(16)—C(17)	105,5 (9)	107,4 (8)	
O(17 $\alpha$ )—C(17)—C(17 $\beta$ )	110,1 (10)	108,1 (7)	
O(17 $\alpha$ )—C(17)—C(13)	108,7 (8)	111,9 (7)	
O(17 $\alpha$ )—C(17)—C(16)	111,4 (9)	112,8 (7)	
C(17 $\beta$ )—C(17)—C(13)	110,4 (10)	109,9 (7)	
C(17 $\beta$ )—C(17)—C(16)	114,1 (11)	112,1 (8)	
C(13)—C(17)—C(16)	101,7 (9)	102,0 (7)	
N—C(17 $\beta$ )—C(17)	179,3 (21)	173,7 (11)	

Tableau 2 (suite)

	(A)	(B)
O(3 $\beta$ )—C(20)—C(21)	106,6 (10)	116,3 (15)
O(3 $\alpha$ )—C(21)—C(20)	106,0 (9)	97,6 (13)
C(17)—O(17 $\alpha$ )—Si	132,2 (6)	127,6 (5)
C(21)—O(3 $\alpha$ )—C(3)	111,4 (8)	111,5 (9)
C(20)—O(3 $\beta$ )—C(3)	110,1 (9)	102,3 (11)
O(17 $\alpha$ )—Si—C(1Si)	103,9 (4)	108,9 (5)
O(17 $\alpha$ )—Si—C(3Si)	111,4 (6)	102,4 (4)
O(17 $\alpha$ )—Si—C(2Si)	111,8 (5)	110,8 (4)
C(1Si)—Si—C(3Si)	111,2 (8)	109,7 (6)
C(1Si)—Si—C(2Si)	109,2 (7)	110,9 (6)
C(3Si)—Si—C(2Si)	109,2 (7)	113,7 (6)
C(11B)—C(11A)—C(9A)		112,2 (7)
C(11A)—C(11B)—C(9B)		115,0 (7)
C(11B)—C(11A)—C(12A)		115,7 (6)
C(11A)—C(11B)—C(12B)		114,8 (7)

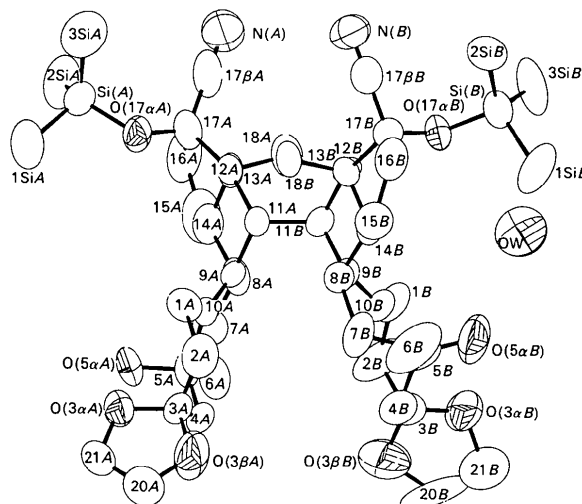


Fig. 1. Projection du bistéroïde suivant les directions C(11A)—C(11B), C(9A)—C(12A) et désignation des atomes. Les ellipsoïdes correspondent à 50% de probabilité.

(Fig. 2). Il existe deux liaisons hydrogène intramoléculaires O(5 $\alpha$ )...O(3 $\alpha$ ) de 2,85 et 2,66 Å pour A et B respectivement ainsi que des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les parties B de deux dimères (Fig. 3). Le stéroïde B recevant deux liaisons hydrogène de la molécule d'eau, la conformation de son cycle B pourrait en dépendre.

L'interprétation des mesures partielles faites sur le cristal après dégradation, nous confirme que la liaison C(11A)—C(11B) n'est pas significativement modifiée puisque de 1,54 Å elle devient égale à 1,57 Å. La dégradation du cristal n'est donc pas due à une évolution de la structure au voisinage de la liaison stériquement encombrée. Par contre, les facteurs de température équivalents de tous les atomes augmentent de 46% en moyenne, sauf au voisinage de la molécule d'eau où ils atteignent des valeurs très importantes [22 Å<sup>2</sup> pour O(5 $\alpha$ B), 29 Å<sup>2</sup> pour C(6B) et 33 Å<sup>2</sup> pour la molécule d'eau] soit une augmentation de l'ordre de 240%. Il se pourrait donc que la dégradation du cristal soit induite par le départ progressif de la molécule d'eau de son site sous l'influence du rayonnement X.

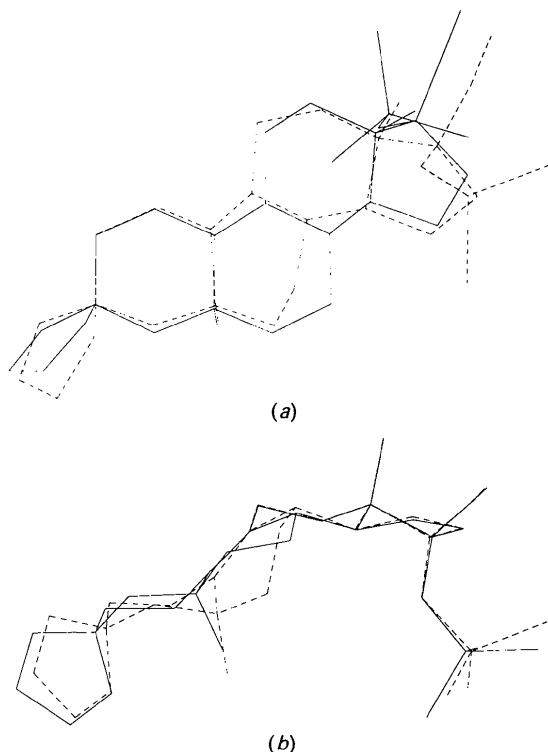


Fig. 2. Superposition des deux stéroïdes de la molécule. Le stéroïde *A* est représenté en traits pleins et le stéroïde *B* en traits hachurés. (a) Superposition des atomes C(3). (b) Superposition des liaisons C(13)–C(18).

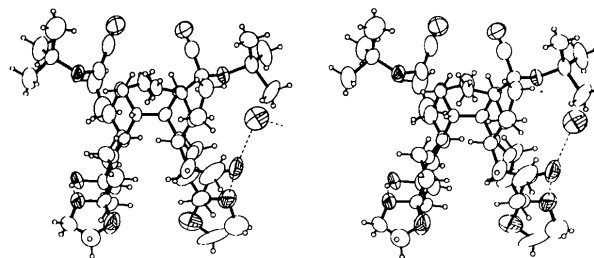


Fig. 3. Représentation stéréoscopique du bistéroïde. Les ellipsoïdes correspondent à 50% de probabilité sauf pour les atomes d'hydrogène où les diamètres sont arbitraires. Les liaisons hydrogène sont représentées par des traits interrompus.

Une étude cristallographique préliminaire de ce composé avait été initiée par le Dr G. Lépicaud, il y a plusieurs années. Nous la remercions de l'aide ainsi apportée.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- SHELDRICK G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.
- WEEKS, C. M., DUAX, W. L. & OSAWA, Y. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 417–420.

*Acta Cryst.* (1993). **C49**, 489–491

## 2,8-Diphenoxy-2,8-dithio-1,3,7,9-tetraaza-2 $\lambda^5$ ,8 $\lambda^5$ -diphosphatricyclo[7.3.0.0<sup>3,7</sup>]-dodekan

VON UDO ENGELHARDT UND BRIGITTE STROMBURG

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstrasse 34–36, D-1000 Berlin 33, Deutschland

(Eingegangen am 14. April 1992; angenommen am 10. August 1992)

**Abstract.** 2,8-Diphenoxy-1,3,7,9-tetraaza-2 $\lambda^5$ ,8 $\lambda^5$ -diphosphatricyclo[7.3.0.0<sup>3,7</sup>]dodecane 2,8-disulfide, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, *M<sub>r</sub>* = 452.456, orthorhombic, *Pbca*, *a* = 21.493 (7), *b* = 11.721 (4), *c* = 8.345 (1) Å, *V* = 2102 (1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 1.429 Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$  = 0.71069 Å,  $\mu$  = 0.41 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 944, *T* = 293 K, *R* = 0.052 (*wR* = 0.030) for 1569 unique contributing reflections. The compound was synthesized in our laboratory for a comparison of its ring conformation with those of other 1,2,4,5-tetraaza-3 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -diphosphacyclohexanes. The saturated six-

membered ring of the isolated *E* isomer adopts a chair conformation. The terminal S atoms at P are in equatorial positions, while the phenoxy groups are in axial positions. Bond distances: N–N 1.456 (3), P=S 1.905 (1), P–O 1.606 (2), P–N 1.683 (2) and 1.643 (2), N–C 1.478 (4) and 1.464 (4) Å.

**Einleitung.** Anorganische Phosphor-Hydrazin-Heterocyclen werden seit einiger Zeit von uns strukturell untersucht. Sie zeigen insofern Besonderheiten, als hier die normalerweise für gesättigte Sechsringe